

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-211632

(43)Date of publication of application : 20.08.1996

(51)Int.Cl.

G03G 5/05
// C08G 63/193

(21)Application number : 07-145412

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 19.05.1995

(72)Inventor : SAKURAI KAZURO
KUBO MINA
YAO KENJI
IGARASHI MITSUHISA
FUJI MICHIAKI
HORIKAWA YUKIO

(30)Priority

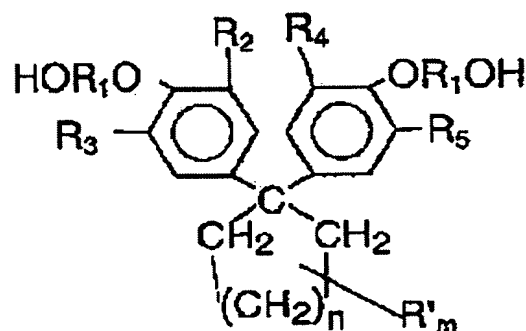
Priority number : 06321404 Priority date : 29.11.1994 Priority country : JP

(54) POLYESTER RESIN FOR BINDER OF ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTO-RECEPTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide polyester resin having high wear resistance and high dye stuff dispersing ability, excellent in solubility, giving a low viscosity soln., not causing deterioration such as cracking and suitable for use as a binder for OPC by polymerizing dicarboxylic acid or its ester forming deriv. and diols including a specified dihydroxy compd.

CONSTITUTION: Dicarboxylic acid or its ester forming deriv. and diols including a dihydroxy compd. represented by the formula are polymerized to obtain the objective polyester resin. The amt. of the dihydroxy compd. is $\geq 10\text{mol}\%$ of the total amt. of the diols. In the formula, R1 is 2-4C alkylene, each of R2-R5 is H, 1-4C alkyl, aryl or aralkyl, R' is 1-4C alkyl, (n) is an integer of ≥ 2 and (m) is an integer of 0 to 2 (n+2). The dihydroxy compd. is typically 1,1-bis[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]-cyclohexane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.08.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-211632

(43) 公開日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/05	1 0 1			
// C 0 8 G 63/193	NNC			

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-145412

(22) 出願日 平成7年(1995)5月19日

(31) 優先権主張番号 特願平6-321404

(32) 優先日 平6(1994)11月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 櫻井 和朗

兵庫県姫路市西新町117番7号

(72) 発明者 久保 三奈

大阪市淀川区新高2丁目4番25-841号

(72) 発明者 八百 健二

大阪市都島区友海町1丁目6番7-305号

(72) 発明者 五十嵐 光永

大阪市都島区友海町1丁目6番4-101号

最終頁に続く

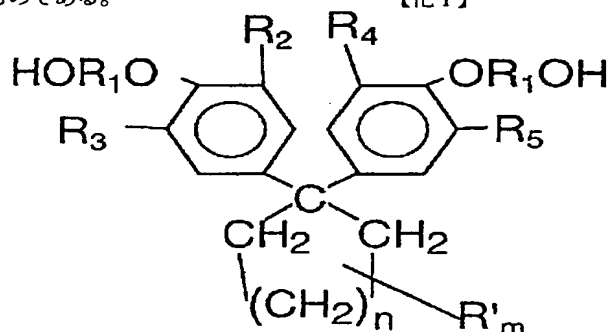
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂

(57) 【要約】

【目的】 金属製ドラムや導電層を表面に形成したポリエチレンテレフタレートフィルム等の支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体に使用されるバインダー樹脂に関するものである。

【構成】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールから重合されるポリエステル樹脂であって、ジオールが、全ジオール成分を100として10mol %以上の一般式(1)

【化1】



(1)

(R₁ は炭素数2から4のアルキレン基、R₂、R₃、R₄ およびR₅ は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっても良く、R' は炭素数1から4のアルキル基

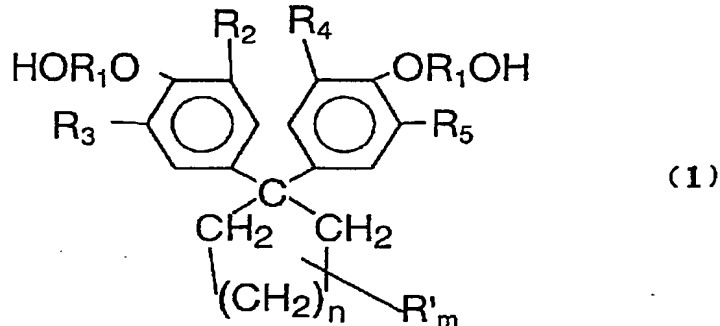
である。nは2以上の整数、mは0以上2(n+2)以下の整数である。)で表されるジヒドロキシ化合物を含むことを特徴とする電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールから重合されるポリエステル樹脂であ

って、ジオールが、全ジオール成分を 100 として 10 mol % 以上の一般式 (1)

【化 1】



(R₁ は炭素数 2 から 4 のアルキレン基、R₂、R₃、R₄ および R₅ は水素または炭素数 1 から 4 のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっても良く、R' は炭素数 1 から 4 のアルキル基である。n は 2 以上の整数、m は 0 以上 2 (n+2) 以下の整数である。) で表されるジヒドロキシ化合物を含むことを特徴とする電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属製ドラムや導電層を表面に形成したポリエチレンテレフタレートフィルム等の支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体に使用されるバインダー樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 複写機やプリンター用感光体として用いられている有機感光体 (OPC) は、操作性、安定性および経済性に優れていることから、現在の情報化社会を支える重要な画像再生印刷技術として、驚異的な進歩を遂げてきた。現在実用化されている OPC 感光体は、初期のタイプを除いて電荷発生部分と電荷輸送部分を分離した機能分離型である。この機能分離型の感光体は電荷発生材料の状態により大きく 2 つに分類される。1 つは電荷発生材料と電荷輸送材料が単一感光体層中に溶解または分散されている単層型感光体であり、他の 1 つは電荷発生層と電荷輸送層とが別々の層に分離され、積層されている積層型感光体である。

【0003】 これらの感光体はその使用に際して、露光、トナー付着、転写、残留トナーの除去のプロセスを繰り返す。このプロセスの中で感光体表面には摩擦により傷や磨耗が生じ、この結果、感度の低下や転写ムラなどの問題が生ずる。そのため、耐摩耗性の改良が OPC においては重要な課題となっている。この問題を解決する手段として、例えば出光技報 (Vol. 36, 224

項、1993 年) や特公平 2-52257 号等に述べられている様に、バインダー樹脂を改良することが提案されている。しかしながら、実用上十分な耐摩耗性が確保されるには至っていない。

【0004】 OPC 用バインダーに要求される特性は、上述の耐摩耗性と共に、(1) 色素の分散性が高く、(2) 有機溶媒への溶解性に優れ、溶液の粘度が低いこと、(3) ひび割れ等の劣化が生じないこと、および (4) 電気的感度が良く、電荷移動材/バインダー比が小さくできること等である。一般に、樹脂の分子量を上げると耐摩耗性が改良されることが知られているが、高分子量になると上述の (2) の性能が劣り、生産に困難が生ずる等、これらすべての特性を満足する樹脂はなく、目的に応じて使い分けざるを得ないのが現状である。

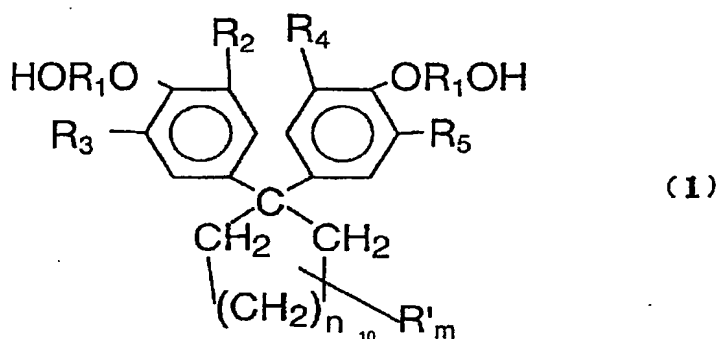
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らはかかる従来技術の諸欠点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成したものである。その目的とするところは、(1) 耐摩耗性が高く、(2) 色素の分散性が高く、(3) 有機溶媒への溶解性に優れ、溶液の粘度が低く、(4) ひび割れ等の劣化が生じず、(5) 電気的感度が良く、電荷移動材/バインダー比が小さくできる、OPC 用バインダーに適したポリエステル樹脂を提供することにある。さらに他の目的は、工業的に容易に且つ安価に製造できる OPC 用バインダーに適したポリエステル樹脂を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 前述した本発明の目的は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールから重合されるポリエステル樹脂であって、ジオールが、全ジオール成分を 100 として 10 mol % 以上の一般式 (1)

【化 2】

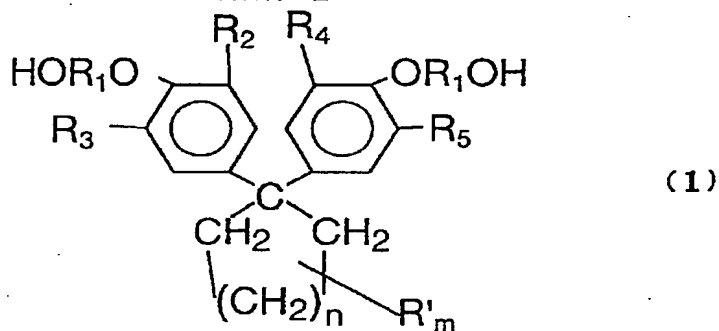


(R₁ は炭素数 2 から 4 のアルキレン基、R₂、R₃、R₄ および R₅ は水素または炭素数 1 から 4 のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっても良く、R' は炭素数 1 から 4 のアルキル基である。n は 2 以上の整数、m は 0 以上 2 (n+2) 以下の整数である。) で表されるジヒドロキシ化合物を含

むことを特徴とする電子写真感光体バインダー用ポリエステル樹脂により達成される。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。前記ポリエステル一般式 (1)

【化 3】



で表されるジヒドロキシ化合物を共重成分として使用することが本発明の鍵となる部分である。これを用いることでポリエチレンテレフタレート樹脂の成形性を損なわずに耐熱性を向上させると同時に、汎用の有機溶剤へ容易に溶解するようになる。さらに理由は定かでないが、当該ジヒドロキシ化合物を共重合することにより、OPCドラムとしての耐磨耗性、OPC色素の分散性が向上する。

【0008】本発明において用いられる、一般式 (1) で表されるジヒドロキシ化合物は、シクロアルカノンから合成されるものであればいずれでも良く、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン等から誘導されたジヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0009】シクロペンタノンから誘導されたジヒドロキシ化合物としては、具体的には、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] シクロペン

タン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-n-ブチルフェニル] シクロペンタン等が挙げられる。

【0010】シクロヘキサノンから誘導されたジヒドロキシ化合物としては、具体的には、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサノン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロヘキサノン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロヘキサノン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] シクロヘキサノン、1, 1-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] シクロヘキサ

1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-n-ブチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ-n-ブチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソブチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソブチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3- (1-メチルプロピル) フェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ビス (1-メチルプロピル) フェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-フェニルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジフェニルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-ベンジルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジベンジルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -2, 4, 6-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシプロポキシ) フェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシブトキシ) フェニル] シクロヘキサン等が挙げられる。

【0011】シクロヘプタノンから誘導されたジヒドロキシ化合物としては、具体的には、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] シクロヘプタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] シクロヘ

タン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-n-ブチルフェニル] シクロヘプタン等が挙げられる。

【0012】シクロオクタノンから誘導されたジヒドロキシ化合物としては、具体的には、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-エチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジエチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-プロピルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジプロピルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-イソプロピルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジイソプロピルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-n-ブチルフェニル] シクロオクタン等が挙げられる。

【0013】これらの中でも、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロペンタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロヘキサン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] シクロオクタン、1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジメチルフェニル] シクロオクタン等が成形性の面から好ましい。

【0014】これらシクロアルカノンから合成されるシクロアルカン系ジヒドロキシ化合物は、単独または2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0015】1, 1-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサンは例えば、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンにエチレンオキシド (以下、EO) を付加して得られる。この際、フェノールの両水酸基にエチレンオキシドが1分子ずつ付加した2EO付加体の他に、さらに数分子過剰に付加した、3EO付加体、4EO付加体等の不純物が含まれる事があるが、3EO、4EO等の不純物が多く

なると、ポリエステル重合体の耐熱性を低下させる事になるため、2EO付加体の純度は85%以上で有ることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。

【0016】全ジオール成分の合計に対する一般式

(1) で表されるジヒドロキシ化合物の割合は、10mol%以上であることが必要であり、好ましくは30mol%以上、さらに好ましくは50mol%以上である。10mol%より少ないと、成形体が熱により変形しやすくなり、耐熱性が不足し、OPC色素の分散性や有機溶剤への溶解性も低下するからである。

【0017】また、エステル交換法を用いた場合の溶液重合反応が進み易く、重合時間が短くなる点で、95mol%以下であることが好ましい。しかし、95mol%より多い場合であっても、溶液重合法または界面重合法で容易に製造することができる。

【0018】本発明においては、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外のジオールとして、OPC用バインダーに適したポリエステル樹脂に汎用されているものを用いることができるが、例えば脂肪族グリコール類、フルオレン系芳香族ジヒドロキシ化合物、主鎖および側鎖に芳香環を有するジヒドロキシ化合物、主鎖に芳香環と硫黄を有するジヒドロキシ化合物、一般式C_pH_{2pO} (pは整数)で表される、枝別れを含む直鎖状アル

カノンから誘導されるジヒドロキシ化合物、メチロール類等が挙げられる。

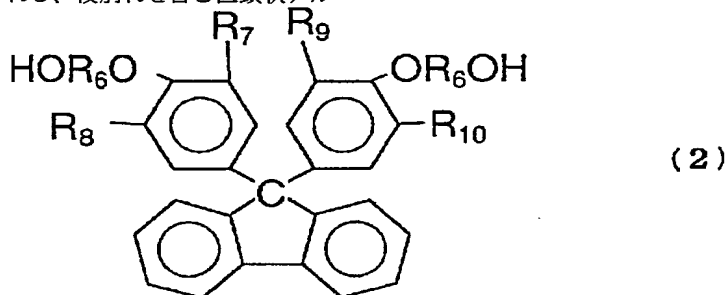
【0019】これらは、1種を単独で用いても良いし、必要に応じて2種以上用いても良い。

【0020】脂肪族グリコール類としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール等が挙げられる。

【0021】フルオレン系芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば一般式(2)で表されるフルオレン系ジヒドロキシ化合物等が挙げられ、具体的には、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]フルオレン等が挙げられるが、これらの中でも9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンが好ましい。

【0022】

【化4】



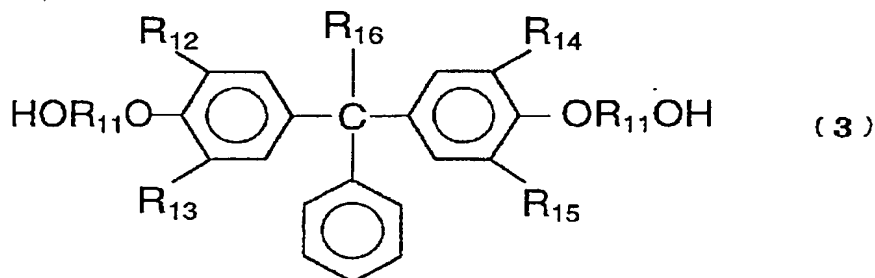
【0023】(R₆は炭素数2から4のアルキレン基、R₇、R₈、R₉およびR₁₀は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっても良い。)

【0024】主鎖および側鎖に芳香環を有するジヒドロキシ化合物としては、例えば一般式(3)で表されるジ

ヒドロキシ化合物等が挙げられ、具体的には、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-フェニルエタン等が挙げられる。

【0025】

【化5】



【0026】(R₁₁は炭素数2から4のアルキレン基、R₁₂、R₁₃、R₁₄およびR₁₅は水素または炭素数1から

4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっても良く、R₁₆は、炭素数1から

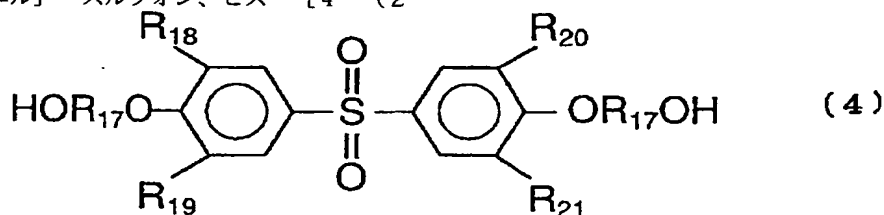
6のアルキル基である。)

【0027】主鎖に芳香環と硫黄を有するジヒドロキシ化合物としては、例えば一般式(4)で表される化合物等があり、具体的には、ビスー[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ースルフォン、ビスー[4-(2-

ーヒドロキシエトキシ)ー3-メチルフェニル]ースルフォン等が挙げられる。

【0028】

【化6】



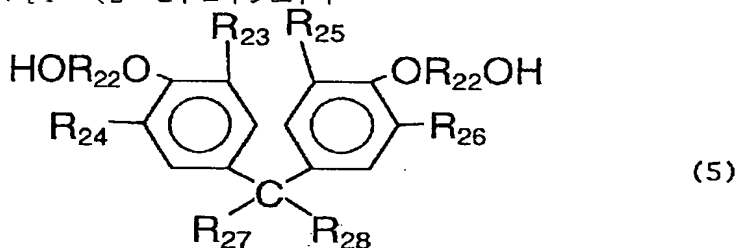
【0029】(R17は炭素数2から4のアルキレン基、R18、R19、R20およびR21は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっているも良い。)

【0030】一般式CpH2pO(pは整数)で表される、枝別れを含む直鎖状アルカノンから誘導されるジヒドロキシ化合物としては、例えば一般式(5)で表される化合物等があり、具体的には、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ープロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ー3, 5-ジメチルフェニル]ープロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ーフェニル]ー3-メチルブタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ

シ)ー3, 5-ジメチルフェニル]ー3-メチルブタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ー4-メチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ー3-メチルフェニル]ー4-メチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ー3, 5-ジメチルフェニル]ー4-メチルペンタン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ー3-エチルフェニル]ー4-メチルペンタン、3, 3-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)ーフェニル]ーヘキサン等が挙げられる。

【0031】

【化7】



【0032】(R22は炭素数2から4のアルキレン基、R23、R24、R25およびR26は水素または炭素数1から4のアルキル基、アリール基、アラルキル基であり同じであっても異なっているも良く、R27およびR28は炭素数1から10のアルキル基である。)

【0033】メチロール類としては、トリシクロデカンジメチロール、トリシクロデカンジエチロール、トリシクロデカンジプロピロール、トリシクロデカンジブチロール等が挙げられる。

【0034】無論これらの化合物に限定されることなく、またこれらは単独または2種類以上を併用しても良い。また、その他のジヒドロキシ化合物を用いることができる。

【0035】上記一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物以外のジオールのうち、エチレングリコール等の脂肪族ジオールの、全ジオールの合計に対する割合は、好ましくは5mol%以上であり、さらに好ましくは1

0mol%以上である。エチレングリコール等の低沸点ジオールが5mol%以上であると、熔融重合が進み易く、重合時間が短くなるからである。

【0036】本発明のポリエステル樹脂に用いられるジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、9, 9-ビス(4-カルボキシフェニル)フルオレン等の芳香族ジカルボン酸、またはマレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0037】上記ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、アルキルエステル等が挙げられる。

【0038】これらジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体は、1種を単独で用いても良いし、必要に応じて2種以上用いても良い。

【0039】本発明のポリエステル樹脂は、例えば、エステル交換法、直接重合法等の熔融重合法、溶液重合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製造できる。またその際の重合触媒等の反応条件についても従来公知の方法を用いる事ができる。中でも熔融重合法が好ましく用いられる。

【0040】本発明のポリエステル樹脂のクロロフォルム中、20℃で測定した極限粘度は、好ましくは0.3以上であり、さらに好ましくは0.4以上であり、最も好ましくは0.5以上であるが、用途によっては0.6以上必要な場合もある。感光体の機械的特性、特に耐磨耗性等が十分であるという点で、極限粘度が0.3以上であることが好ましい。また、溶媒へ溶解するのに掛かる時間や、OPC支持体上への塗布のし易さ等を考慮すれば、極限粘度が2.0以下のものが実用的である。

【0041】かかる目的とする極限粘度を有するポリエステル樹脂は、分子量調節剤、重合時間、重合温度等の熔融重合条件と後工程の鎖伸長反応の条件を調節することにより容易に得られる。

【0042】また、このジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンを代表例とするシクロアルケン系特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステルでは、ポリスチレン換算の重量平均分子量で10万(クロロフォルム中の極限粘度で0.6

【0043】0.6以上の極限粘度を持つ高分子量ポリエステル樹脂を得るためには、上述した方法によって重合した後に、ジイソシアナートと反応させる方法が好ましい。この後処理により、ポリエステルの分子鎖が伸長でき、クロロフォルム中での極限粘度0.6以上が容易に達成され、磨耗性等の機械特性を向上させることができる。

【0044】本発明で用いるジイソシアナートには、2つのイソシアナート基が同一の分子に存在する化合物すべてが含まれる。より具体的には、例えばヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、メチレン-4, 4'-ビスフェニルジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアナート等が挙げられ、中でも、メチレン-4, 4'-ビスフェニルジイソシアナートが好ましい。

【0045】これらは単独または2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0046】ポリエステル樹脂と反応させるジイソシアナートの量は、数平均分子量を基にして計算したポリエステルのモル数に対して通常は0.5~1.3倍の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.8~1.1の範囲である。ポリエステル分子の末端がアルコール性のOHであるため、ジイソシアナートがアルコールと反応してウレタン結合を形成することにより、ポリエステルの鎖伸長が達成される。この後工程によりポリエステル中にウレタン結合が導入されるが、ウレタン結合の量はモル分率で通常1%以下になるため、樹脂全体としての屈折率、複屈折、ガラス転移点、透明性等の物理的特性は処理前のポリエステル樹脂と変わらない。

【0047】上述した鎖伸長反応において、必要ならば適当な触媒を用いても良い。触媒としては、オクチル酸スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、ナフテン酸鉛等の金属触媒、ジアゾビスシクロ[2.2.2]オクタン、トリ-N-ブチルアミン等が好ましい。触媒の添加量は鎖伸長反応温度にもよるが、通常1molのジイソシアナートに対して0.01mol以下が好ましく、さらに好ましくは0.001mol以下添加される。

【0048】反応は熔融状態の上述したポリエステルに触媒とジイソシアナートを適量加え、乾燥した窒素を流しながら攪拌することによって進行する。また、必要ならばポリエステルとジイソシアナートの良溶媒である、適当な有機溶媒中で反応を行っても良い。この時、ポリエステルの濃度は分子間反応に必要な濃度を保っていなければならない。この濃度は、ポリエステルの分子量によって異なるが、通常20重量%以上、好ましくは40重量%以上である。この適正な濃度より低いと、分子内反応が優先的に起こり、所謂環状高分子ができる場合がある。使用する有機溶媒はできるかぎり沸点が高く安定な化合物が望ましく、通常トリクロロベンゼン、ジメチルスルフォキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、キシレン等が用いられる。

【0049】鎖伸長反応の反応温度は条件によって異なるが、有機溶剤で行う場合は溶剤の沸点以下の温度で、有機溶剤を使用しない場合はポリエステルのガラス転移点以上の温度に設定することが望ましい。反応温度によって到達できる分子量や副反応による着色の度合いが決まるため、目的とする分子量と反応前のポリエステルの分子量等から勘案して、適当な反応系と、それにあった適当な反応温度を選択することができる。例えば、有機溶剤としてトリクロロベンゼンを用いた場合、130℃から150℃の範囲での反応が可能となり、副反応による着色は殆ど無い。

【0050】上述したポリエステルの鎖伸長反応により分子量は大幅に増大し、極限粘度の増加が達成される。反応前の分子量によって最終の到達し得る分子量は異な

るが、通常は反応温度と反応時間さらにジイソシアナートの量を変えることにより、鎖伸長ポリエステル分子量を目的とする値にすることができる。場合により異なるので一概には規定できないが、一般に温度が高いほど、また反応時間が長いほど分子量は上がる。また、ジイソシアナートの量は数平均分子量より求めたポリエステルのモル数と等量または 1.1 等量あたりが最も鎖伸長の効果が高い。

【0051】通常、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と 1,1-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕シクロヘキサンを代表例とするシクロアルカン系特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステルの分子量は 5 万程度（極限粘度で 0.4 dl/g）で、最大でも 10 万程度（極限粘度で 0.6 dl/g）である。例えば、最も容易に製造できる 5 万程度のポリエステルを原料として上記の鎖伸長反応をすると、極限粘度が 0.7~1.5 の高分子量ポリエステルが得られる。

【0052】鎖伸長したポリエステルは一般的にその分子量分布が広がる。熔融重合で製造した、上述の特殊ジヒドロキシ化合物を共重合した非晶質ポリエステルの分子量分布は、反応諸条件によって異なるが、重量平均分子量と数平均分子量の比で、通常 2 程度である。鎖伸長反応後は通常 4 程度かそれ以上になることもある。分子量分布があると好ましくない用途には、必要に応じて通常知られている分子量分別法を用いて分子量分布を制御することができる。

【0053】分子量分別法には貧溶媒による再沈法、ゲルを充填したカラム中を通過させて分子の大きさでふるい分けをする方法等が知られている。例えば、本発明のポリエステル樹脂のクロロフォルムまたは DMSO 等の極性有機溶媒の溶液に、貧溶媒であるアルコール、アセトンを滴下する事により分子量分別できる。この場合、分子量の高い高分子が先に沈殿する。又、本発明の高分子溶液に貧溶媒を滴下し、白濁沈殿した後に容器の温度を上げて沈殿を再溶解し、再び冷却することにより白濁沈殿を得る方法で、分子量分別の精度を上げることができる。分子量分別の方法はこれに限定されるものではなく、例えば Analysis of polymer, T. R. Crompton, Pergamon Press に記述されている方法を用いることもできる。

【0054】上述の方法で製造された本発明のポリエステル樹脂は、実質的に線状の重合体である。

【0055】上述した、本発明のポリエステル樹脂は、単層型感光体のバインダー、および積層型感光体の電荷輸送層、あるいは電荷輸送層および電荷発生層の両層のバインダーとして使用できる。

【0056】本発明のポリエステル樹脂は、機能分離型構造の感光体、例えば、図 1~図 3 に示される様に、導

電性支持体 (1) 上に感光体層 (2) が形成された構造を有する感光体に使用される。すなわち、感光体層

(2) が、図 1 (A) に示されるように本発明のバインダー樹脂、電荷発生材料および電荷輸送材料とを含有する単一感光体層 (2a) から構成される単層型感光体、図 2 (A) に示されるように、少なくとも電荷発生材料を含有する電荷発生層 (2b) と、電荷輸送材を含有する電荷輸送層 (2c) とが順次積層されたり、図 2

(B) に示されるように、上記図 2 (A) とは逆に電荷輸送層 (2c) と電荷発生層 (2b) とが順次積層された積層型感光体、図 1 (B) および図 2 (C) に示されるように、上記単層型感光体または積層型感光体の表面に表面保護膜 (2d) が形成された感光体、さらには、図 3 に示されるように、電荷輸送層 (2c) と前記単一感光体層 (2a) とが順次積層された感光体等に適用する事ができる。尚、前記電荷発生層 (2b) には本発明のバインダー樹脂を用いる必要は必ずしもなく、例えば、電荷発生材料等を蒸着、スパッタリング等する事により形成しても良い。また、上記導電性支持体 (1) と感光体層 (2) の間に中間層が形成されても良い。

【0057】本発明のバインダー用ポリエステル樹脂を上記した感光体に適用する場合、少なくとも感光体層 (2) に含まれていれば良く、他のバインダー材と併用しても良い。この場合、他のバインダー材は前記感光体の磨耗性、色素との溶解性等の必要な条件を損なわない範囲で適時使用でき、通常は 50 重量%以下使用される。

【0058】上記の他のバインダー材としては、公知の高分子化合物、例えば、スチレン系共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル系重合体、スチレン-アクリル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、本発明以外の公知のポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチレート樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、フェノール樹脂、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート樹脂等の熱硬化、光硬化性樹脂等が例示される。無論上記例示に限ることなく、一般にバインダー材として用いられているすべての樹脂が使用できる。尚、電荷輸送材としても使用できるポリ-N-ビニルカルバゾール等の光導電性ポリマーも上記の他のバインダー材として使用できる。

【0059】上記電荷発生材料としては、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコン、ビリウム塩、アゾ系化合物、ビスアゾ系化合物、トリスアゾ系化合物、ジベンズピレンキノロン系化合物、フタロシアニン系化合物、インジゴイド系化合物、トリフェニルメタン系化合物、

物、スレン系化合物、トルイジン系化合物、ピラゾロン系化合物、ペリレン系化合物、ペリノン系化合物、キナクリドン系化合物、多環キノリン系化合物、ピリリウム系化合物等が挙げられる。無論これらの化合物に限定されることはなく、公知の電荷発生材料として使用可能なすべての化合物が用いられる。これらは必要に応じて、2種以上混合して使用しても良い。

【0060】上述の電荷輸送材としては、例えば、クロラニル、テトラシアノエチレン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン等のフルオレノン系化合物、2, 4, 8, -トリニトロキサンテンやジニトロアントラセン等のニトロ化合物、4-メトキシトリフェニルアミン等のアミン系化合物、N, N-ジエチルアミノベンズアルデヒド、N, N-ジフェニルヒドラゾンやN-メチル-3-カルバゾリルアルデヒド、N, N-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、1-(1-フェニル-4-カルバゾリル)メチリデンアミノ-1, 2, 3, 4, -テトラヒドロキノリンやN-メチルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ジメチルアミノスチリル)-5-(4-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンや1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、2-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-(4-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロロフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2, 5-ジ(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾールや2, 5-ジ(4-N, N-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、2-(4-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、インドール系化合物、トリアゾール系化合物、スチルベン系化合物、トリフェニルメタン系化合物等の含窒素環式化合物や縮合多環族化合物、さらには、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。無論、上記例に限ることなくOPCの電荷輸送材に使用可能な化合物であればすべて本発明に適用できる。また、これらの電荷輸送材は2種類以上混合して使用することも可能である。

【0061】図1(1)の導電性支持体の材質としては、例えばアルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、銀、インジウム、ステンレス等の金属シートを用いることができるが、これに限定されるものではなく、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の絶縁性

の基体上に導電性層を設けて支持体を構成することもできる。

【0062】上記、単層型の感光体層(2)を有する感光体における、本発明のポリエステルバインダー、電荷発生材と電荷輸送材の使用割合は、目的とする感光体に応じて適宜選択することができるが、感光体の感度を十分に保ち、表面電位の低下を防止し、感光体の耐磨耗性を良好に保つためにも、通常はバインダー100重量部に対して、電荷発生材2~25重量部、電荷輸送材25~150重量部の範囲が好ましい。また、単層型の感光体層(2)の厚さは目的に応じて適宜決められるが、通常は3~50 μ mの範囲である事が好ましい。

【0063】上記、積層型の感光体層(2)における電荷発生層(2b)を形成する方法としては、電荷発生材を真空蒸着せしめる方法、電荷発生材を適当な結着性樹脂を用いてバインダー成形する方法等がある。電荷発生層(2b)を本発明のポリエステル樹脂を含む結着性樹脂等を用いて形成する場合、前記電荷発生材100重量部に対して結着性樹脂が0~300重量部であることが好ましい。当該結着性樹脂等の重量が多い程、導電性基板の支持体への密着性が増加する。上述の電荷発生層は目的に応じて適宜の厚さにすることができるが、通常0.1~5 μ mの範囲にある事が好ましい。

【0064】さらに、上記積層型の感光体層(2)における電荷輸送層(2c)を本発明のポリエステル樹脂を含む結着性樹脂等を用いて形成する場合、前記電荷輸送材100重量部に対して結着性樹脂が25~500重量部であることが好ましい。結着性樹脂等の重量が25重量部以上であると、電荷輸送層の強度が向上して好ましく、500重量部以下であると電荷輸送能が向上して好ましい。上述の電荷発生層は目的に応じて適宜の厚さにすることができるが、通常2~100 μ mの範囲にある事が好ましい。

【0065】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

【0066】1. 極限粘度

クロロフォルム中に共重合体0.15~0.5gを溶解後、ウペロード粘度計を用いて通常の方法で、20℃で極限粘度を決定した。

【0067】2. 分子量

東洋ソーダ製のカラムG3000H、7.5 \times 60cmを用い、クロロフォルムを溶媒として用い、35℃で試料の溶離容積を測定した。標準ポリスチレンを用いて作成した検量線から、数平均分子量と重量平均分子量を求めた。

【0068】3. 電子写真特性

川口電気製作所製の「エレクトロメーター」を用いて測定した。即ち、感光体表面を帯電電位-6KVで5秒間帯電させたときの受容電位V_a(V)と、5秒間暗減衰

させた後の電位 V_i (V) を半分にするために必要な露光量 E (lux・秒) を調べた。

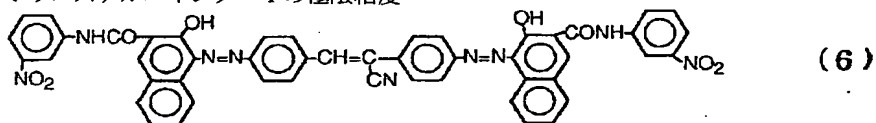
【0069】4. 耐摩耗製

アルミニウムのドラム上に形成した感光体に 1 cm^2 当たり 10 g の加重を掛けて、PPC用紙の上を 10 cm/秒 の速さで 1 時間滑走させて磨耗量を測定した。

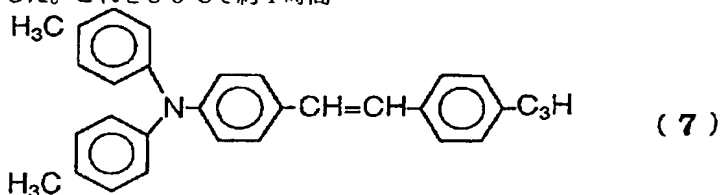
【0070】実施例 1~2

テレフタル酸ジメチルエステル 55 mol 、 10.6 kg 、1,1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン 38.5 mol 、 13.71 kg 、エチレングリコール 116 mol 、 7.2 kg を原料とし、触媒として、酢酸カルシウム 0.091 mol 、 15.99 g を用い、これらを反応槽に投入し、攪拌しながら常法に従って 190°C から 230°C に徐々に加熱してエステル交換反応を行った。所定量のメタノールを系外へ抜き出した後、重合触媒である酸化ゲルマニウム 0.066 mol 、 6.9 g と、着色を防止するため、リン酸トリメチルエステル 0.1 mol 、 14 g とを投入して、昇温と減圧を徐々に、発生するエチレングリコールを抜きながら、加熱槽温度を 290°C 、真空度を 1 Torr 以下に到達させる。この条件を維持し、粘度の上昇を待ち、所定の攪拌トルクに到達後(約3時間後)反応を終了し、反応物を水中に押し出してペレットを得た。この本発明のポリエステル樹脂をポリエステルバインダー 1 とする(実施例 1)。

【0071】このポリエステルバインダー 1 の極限粘度



【0076】次に、構造式 (7) で示されるスチリル化合物 100 g と 200 g のポリエステルバインダー 1 をジクロロメタン 1 リットルに溶解させ、これに先の電荷発生層を形成したドラムを浸せし、電荷発生層上に新たに溶液をコーティングした。これを 80°C で約 1 時間



【0078】また、ポリエステルバインダー 1 の代わりにポリエステルバインダー 2 を用いた以外は同じ条件で試料 OPC 2 を作成した。

【0079】比較例 1

実施例 1 の「ポリエステルバインダー 1」の代わりにビスフェノール A 型のポリカーボネイトを使用する以外は、実施例 1 と同様にして感光体ドラムを作成し、これ

の値は 0.55 であった。GPCより求めた重量平均分子量は $81,000$ であり、数平均分子量は $36,000$ であった。またガラス転移温度は 115°C であった。

【0072】上述のポリエステル樹脂 30 g をトリクロロベンゼンに溶解させ 40 重量%の溶液を調製した。数平均分子量より計算したポリエステル共重合体のモル数の 1.1 倍のメチレンビス(4-フェニルイソシアネート) 0.337 g と 0.175 mg のジアゾビスシクロ〔2,2,2〕オクタンを上述の溶液に加え、 150°C で 10 時間、窒素気流下で加熱攪拌した。得られた反応物をメタノール中に再沈し、大量のメタノールと蒸留水で洗浄して本発明の鎖伸長ポリエステル樹脂(ポリエステルバインダー 2)を得た(実施例 2)。

【0073】上述のポリエステルバインダー 2 の極限粘度の値は 0.86 dl/g で、GPCより求めた重量平均分子量は $150,000$ であり、数平均分子量は $48,000$ であった。またガラス転移温度は 115°C であった。

【0074】次に、構造式 (6) で示されるビスアゾ化合物 20 g をジクロロメタン 1 リットルと共にボールミルで粉碎混合し、得られた分散液中にアルミニウムドラムを浸せきすることによりドラム表面に溶液をコーティングした。次にこのドラムを十分乾燥して溶剤を蒸発させ、厚さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0075】

【化 8】

乾燥して、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成した。この感光体ドラムを試料 OPC 1 とする。

【0077】

【化 9】

を試料 OPC 3 とする。

【0080】上述した試料 OPC 1 から試料 OPC 3 について、電子写真特性と磨耗量を測定した。結果を表 1 に示す。

【0081】

【表 1】

	感光体ドラム	受容電位: V_a (V)	必要露光量: E (Lux・秒)	磨耗量 (注1)
実施例 1	OPC 1	-820	2.4	70
実施例 2	OPC 2	-820	2.2	65
比較例 1	OPC 3	-795	2.3	100

注1: 比較例1の磨耗量を100として評価。

【0082】実施例3~9、比較例2

実施例1とはほぼ同様の方法に従って、表2に示した組成で試料樹脂を作成した後に感光体ドラムを作成した。これら、実施例3~9、比較例2について磨耗量を測定し

た結果を表2に示す。表中、鎖伸長反応を用いた実施例については、○印で示した。

【0083】

【表2】

例	組成 (重合体中のモル) (注1)								極限 粘度	磨 耗 量	備考	鎖 伸 張 注 10
	ジカルボン酸エ ステル又は ジカルボン酸		ジオール				ジヒドロキシ 化合物					
	DMT	DMN	EG	Fue	S	A	Z1	Z2				
	注2	注3	注4	注5	注6	注7	注8	注9				
実施例3	-	1.0	0.2	-	-	-	0.80	-	0.50	70		
実施例4	1.0	-	0.85	-	-	-	0.15	-	0.49	95		
比較例2	1.0	-	0.92	-	-	-	0.08	-	-	-	溶剤に溶解せず	
実施例5	-	1.0	0.2	-	-	-	0	0.8	0.52	82		
実施例6		1.0	0.3	-	-	-	0.7	-	0.51	80		
実施例7		1.0	0.3	0.1	-	-	0.6	-	1.0	89		○
実施例8	0.5	0.5	0.3	-	0.1	-	0.6	-	1.1	88		○
実施例9	0.5	0.5	0.3	-	-	0.1	0.6	-	0.55	92		

注1: NMRより求めた共重合組成、注2: テレフタル酸ジメチルエステル、注3: 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル、注4: エチレングリコール、注5: 9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、注6: ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]スルホン、注7: 2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、注8: 1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、注9: 1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)シクロヘキサン、注10: 鎖伸張反応によって分子量を上げた実施例については○で表示

【0084】以上の結果より本発明の、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンを代表例とする特殊ジヒドロキシ化合物を共重合したポリエステルは、OPC用バインダーとして好適であることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】単層型感光体の構造を示す図である。

【図2】電荷発生層(2b)と電荷輸送層(2c)が積層された積層型感光体の構造を示す図である。

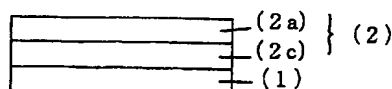
【図3】単一感光体層(2a)と電荷輸送層(2c)が積層された積層型感光体の構造を示す図である。

【符号の説明】

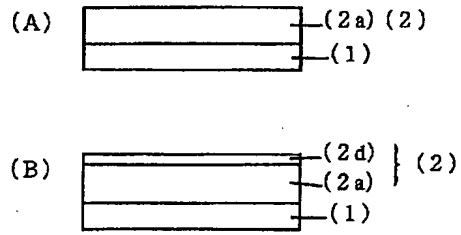
- 1 導電性支持体
- 2 感光体層
- 2a 単一感光体層
- 2b 電荷発生層
- 2c 電荷輸送層
- 2d 表面保護膜

【図3】

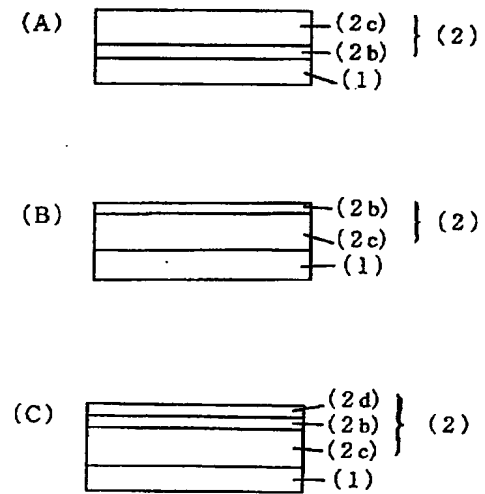
図3



【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤 通昭
大阪府豊中市東豊中町 5 丁目 2 番地103-105号

(72)発明者 堀川 幸雄
大阪府松原市柴垣 1 丁目27番12号